

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-186605

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 29/43

(21)Application number : 09-365123

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1997

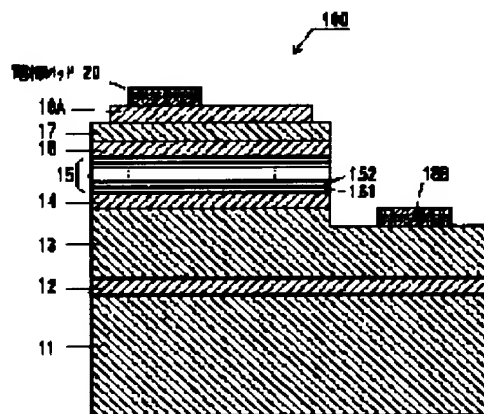
(72)Inventor : SHIBATA NAOKI  
KAMIMURA TOSHIYA  
MURAKAMI MASANORI  
KOIDE YASUO

## (54) ELECTRODE FORMING METHOD OF GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR AND MANUFACTURE OF ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve strength of junction of an electrode to P-type gallium nitride based semiconductor and flatness of the surface.

**SOLUTION:** In a manufacturing method of a light emitting element having an N<sup>+</sup> layer 13 of GaN, a clad layer 14 of N-type GaN, a light emitting layer 15, a clad layer 15 of Mg-added AlGa<sub>x</sub>N, a contact layer 17 of Mg-added GaN, a transparent electrode 18A of Pt and an electrode 18B, a part of layer on the N<sup>+</sup> layer 13 is etched, the surface of the N<sup>+</sup> layer 13 is exposed, the transparent electrode 18A of Pt is formed on the contact layer 17, the electrode 18B is formed on the exposed surface of the N<sup>+</sup> layer 13, heat treatment is performed in gas containing at least oxygen at a temperature in the range of 500–600° C, and treatment for obtaining P-type low resistance and treatment for alloying the electrodes are simultaneously performed. Electrodes excellent in strength of junction and surface flatness can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

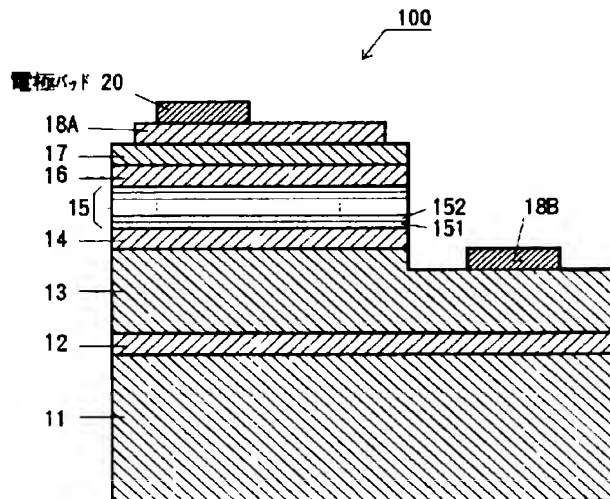
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型窒化ガリウム系化合物半導体の電極を形成する方法において、

p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体の上に白金(Pt)を形成し、少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の電極形成方法。

【請求項2】 p型窒化ガリウム系化合物半導体層と電極とを有する素子の製造方法において、

p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体層を形成し、

この窒化ガリウム系化合物半導体層上に白金(Pt)から成る電極を形成し、

前記電極の形成された窒化ガリウム系化合物半導体層を少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

【請求項3】 p型窒化ガリウム系化合物半導体層と、n型窒化ガリウム系化合物半導体層とそれぞれの層に対する電極を有する素子の製造方法において、

前記p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体層に白金(Pt)から成る第1電極を形成し、前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層に第2電極を形成した後、少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体素子の製造方法。

【請求項4】 前記酸素を含むガスは、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_2$ 、又は、 $H_2O$ の少なくとも1種又はこれらの混合ガス、又は、これらのガスと不活性ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】 前記熱処理は400℃以上の温度で行われることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はp型窒化ガリウム系化合物半導体に対する接合強度と表面の平滑度を改善した電極を形成する方法及びその電極を有した素子を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、特開平9-64337号公報に開示されているように、p型窒化ガリウムの電極として、第1層にNi、第2層にAuを用いて、加熱処理により窒化ガリウムへの侵入分布においてNiとAuとで反転させたものが知られている。この構成により、金属電極のオーム抵抗性が改善されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の構造の電極は、Auが接合金属となっているため接合強度が弱

く、電極がはかれ易いという問題がある。又、表面の平滑性が悪く、その電極を発光ダイオードの光取り出しのための透光性電極とする場合に発光パターンが均一でないという問題がある。さらに、電極が2層構造であるため製造工程が複雑になる。薄い層の2層構造であることから厚さの制御が困難であり、製品素子の電極の厚さを均一とすることが困難である等の問題がある。

【0004】 そこで、本発明の目的は、p型窒化ガリウム系化合物半導体に対する接合強度が強く、且つ、表面が平滑で単純なプロセスで形成出来る電極を得ることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 第1の発明は、p型窒化ガリウム系化合物半導体の電極を形成する方法において、p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体の上に白金(Pt)を形成し、少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする。又、第2の発明は、p型窒化ガリウム系化合物半導体層と電極とを有する素子の製造方法において、p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体層を形成し、この窒化ガリウム系化合物半導体層上に白金(Pt)から成る電極を形成し、電極の形成された窒化ガリウム系化合物半導体層を少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする。さらに、第3の発明は、p型窒化ガリウム系化合物半導体層と、n型窒化ガリウム系化合物半導体層とそれぞれの層に対する電極を有する素子の製造方法において、p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体層に白金(Pt)から成る第1電極を形成し、前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層に第2電極を形成した後、少なくとも酸素を含むガス中において、熱処理することを特徴とする。尚、窒化ガリウム系化合物半導体とは、GaVを基礎として、Gaの一部をIn、Al等の3族元素と置換した化合物である。一例として、一般式、 $(Al_xGa_{1-x})_2In_yN$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ )の4元素の窒化ガリウム系化合物半導体で表すことのできる。

【0006】 又、上記の全発明において、酸素を含むガスとしては、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_2$ 、又は、 $H_2O$ の少なくとも1種又はこれらの混合ガスを用いることができる。又は、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_2$ 、又は、 $H_2O$ の少なくとも1種と不活性ガスとの混合ガス、又は、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $N_2O_2$ 、又は、 $H_2O$ の混合ガスと不活性ガスとの混合ガスを用いることができる。要するに酸素を含むガスは、酸素原子、酸素原子を有する分子のガスの意味である。

【0007】 熱処理時の雰囲気圧力は、熱処理温度において、窒化ガリウム系化合物半導体に熱分解しない圧力以上であれば良い。酸素を含むガスは、 $O_2$ ガスだけを用いた場合には、窒化ガリウム系化合物半導体の分解圧以上の圧力で導入すれば良い。他の不活性ガスと混合した状態で用いた場合には、全ガスを窒化ガリウム系化合

物半導体の分解圧以上の圧力とし、 $O_2$ ガスは全ガスに対して10%程度以上の割合を有しておれば十分である。要するに、酸素を含むガスは、極微量存在すれば十分である。尚、酸素を含むガスの導入量の上限値は、p型低抵抗化、電極合金化、接合強度の特性からは、特に、制限されるものではない。しかし、極微量存在することが、強接合強度化、平面の平滑化の特性の上で不可欠である。要は、酸素がp型不純物と結合した水素原子を触媒として解離させることでできれば、製造が可能である微量範囲まで使用できる。

【0008】又、熱処理に関しては、最も望ましくは、500～600℃である。後述するように、500℃以上の温度で、抵抗率が完全に飽和した低抵抗のp型窒化ガリウム系化合物半導体を得ることができる。又、600℃以下の温度において、電極の合金化処理を良好に行うことができる。又、望ましい温度範囲は、450～650℃、400～600℃、400～700℃である。温度が低い程、p型抵抗率が大きくなり、温度が高い程電極の特性が悪くなると共に結晶の熱劣化および操作時の劣化を生ずる可能性がある。

【0009】Pt電極の厚さは、任意の範囲で形成でき、薄く透光性があるように形成すれば、発光ダイオードの光取り出し電極に用いることができる。又、厚く形成してフリップチップ型の電極とすることもできる。Pt電極の厚さは、5nm～10μmが望ましく、その範囲で十分な接合強度が得られている。

【0010】又、n型窒化ガリウム系化合物半導体層に対する第2電極は、アルミニウム(Al)、又は、アルミニウム合金から成ることが望ましい。これは、n型窒化ガリウム系化合物半導体に対する接触抵抗、オーミック性の点から選択された。

【0011】

【発明の作用及び効果】上記の発明においては、p型不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体の電極材料を白金(Pt)とし、熱処理の雰囲気ガスに、酸素を含むガスを用いた結果、電極の接合強度が改善され、且つ、表面の平滑度を向上させることができた。又、特性の良好な電極の厚さの範囲が広いことから、透光性電極からフリップチップ型のパンプ電極まで用いることができる。又、層は1層で良く、厚さの制御が容易になるため、素子間で均一な厚さの電極を形成することかできる。又、白金は酸化され難く、製造後に電極の透光性が劣化することがなく、発光素子の経年変化を防止することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものではない。図1は、本発明の白金電極を用いた発光素子の構造を示している。図1において、サファイア基板10の上にGaN系化合物半導体で形成された発光素子

100が形成されている。サファイア基板10の上にAlNから成るバッファ層12が設けられ、その上にシリコン(Si)ドーパドGaNから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層13が形成されている。この高キャリア濃度n<sup>+</sup>層13の上に厚さシリコン(Si)ドーパドn型GaNから成るクラッド層14が形成されている。

【0013】そして、クラッド層14の上に厚さ35ÅのGa<sub>0.95</sub>Nから成るバリア層151と厚さ35ÅのGa<sub>0.95</sub>In<sub>0.05</sub>Nから成る井戸層152で構成された多重量子井戸構造(MQW)の発光層5が形成されている。バリア層151は6層、井戸層152は5層である。発光層15の上にはp型Al<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>Nから成るクラッド層16が形成されている。さらに、クラッド層16の上にはp型Ga<sub>0.95</sub>Nから成るコンタクト層17が形成されている。

【0014】又、コンタクト層17の上には金属による透光性の電極18Aが、n<sup>+</sup>層3の上に電極18Bが形成されている。透光性の電極18Aは、厚さ500Åの白金(Pt)で構成されている。電極18Bは厚さ200Åのバナジウム(V)と厚さ1.8μmのアルミニウム(Al)又はアルミニウム合金で構成されている。又、電極18Aの一部にはワイヤボンディングのための電極パッド20が形成されている。

【0015】次に、この発光素子100の製造方法について説明する。上記発光素子100は、有機金属気相成長法(以下MOVPE)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、キャリアガス(O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)、トリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH<sub>4</sub>)と、シクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「Cp<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0016】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とした単結晶のサファイア基板10をMOVPE装置の反応室に載置されたサセフタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板10をパーキンクした。

【0017】次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を2.0liter/分、NH<sub>3</sub>を1.0liter/分、TMAを1.8×10<sup>-3</sup>モル/分で約1分間供給してAlNのバッファ層12を約25nmの厚さに形成した。次に、サファイア基板10の温度を1150℃に保持し、H<sub>2</sub>を2.0liter/分、NH<sub>3</sub>を1.0liter/分、TMGを1.7×10<sup>-3</sup>モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.186ppmに希釈されたシランを2.0×10<sup>-3</sup>モル/分で40分間供給し、膜厚約4.0μm、電子濃度2×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>、シリコン濃度4×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>のGa<sub>0.95</sub>Nから成る高キャリア濃度n<sup>+</sup>層13を形成した。

【0018】次に、サファイア基板10の温度を115

0℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を1.0 liter/分、 $NH_3$ を1.0 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-3}$ モル/分、TMAを $0.47 \times 10^{-3}$ モル/分、Hガスにより0.86 ppmに希釈されたシランを $5 \times 10^{-3}$ モル/分で60分間供給して、膜厚約0.5  $\mu m$ 、電子濃度 $1 \times 10^{17}/cm^3$ 、シリコン濃度 $2 \times 10^{17}/cm^3$ のGaNから成るクラッド層14を形成した。

【0019】上記のクラッド層14を形成した後、続いて、 $N_2$ 又は $H_2$ を2.0 liter/分、 $NH_3$ を1.0 liter/分、TMGを $2.0 \times 10^{-3}$ モル/分で1分間供給して、膜厚約3.5 ÅのGaNから成るバリア層151を形成した。次に、 $N_2$ 又は $H_2$ 、 $NH_3$ の供給量を一定として、TMGを $7.2 \times 10^{-3}$ モル/分、TMIを $0.19 \times 10^{-3}$ モル/分で1分間供給して、膜厚約3.5 Åの $Ga_{0.50}In_{0.50}N$ から成る井戸層152を形成した。さらに、バリア層151と井戸層152を同一条件で5周期形成し、その上にGaNから成るバリア層151を形成した。このようにして5周期のMQW構造の発光層15を形成した。

【0020】次に、サファイア基板10の温度を1100℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を1.0 liter/分、 $NH_3$ を1.0 liter/分、TMGを $1.0 \times 10^{-3}$ モル/分、TMAを $1.0 \times 10^{-3}$ モル/分、CP-Mgを $2 \times 10^{-3}$ モル/分で3分間供給して、膜厚約50 nm、マグネシウム(Mg)濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ のマグネシウム(Mg)をドーピングしたp型Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>Nから成るクラッド層16を形成した。

【0021】次に、サファイア基板10の温度を1100℃に保持し、 $N_2$ 又は $H_2$ を2.0 liter/分、 $NH_3$ を1.0 liter/分、TMGを $1.12 \times 10^{-3}$ モル/分、CP-Mgを $2 \times 10^{-3}$ モル/分で30秒間供給して、膜厚約100 nm、マグネシウム(Mg)濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ のマグネシウム(Mg)をドーピングしたp型GaNから成るコンタクト層17を形成した。

【0022】次に、コンタクト層17の上に $SiO_2$ から成るエッチングマスクを形成し、所定領域のマスクを除去して、マスクで覆われていない部分のコンタクト層17、クラッド層16、発光層15、クラッド層14、n層13の一部を塩素を含むガスによる反応性イオンエッチングによりエッチングして、n層13の表面を露出させた。次に、以下の手順で、n層13に対する電極(第2電極)18Bとコンタクト層17に対する透光性の電極(第1電極)18Aを形成した。

【0023】(1)  $SiO_2$ マスクを残した状態で、フォトリソグラフィの塗布、フォトリソグラフィにより所定領域に窓を形成して、1.0 Torrオータ以下の高真空中で厚さ200 Åのバナジウム(V)と厚さ1.8  $\mu m$ のアルミニウム(Al)を蒸着した。次に、フォトリソグラフィ及び $SiO_2$ マスクを除去する。

(2) 次に、表面上にフォトリソ resist 19を均様に塗布して、フォトリソグラフィにより、コンタクト層17の上の電極形成部分のフォトリソ resist 19を除去して、図2

に示すように窓部19Aを形成する。

(3) 蒸着装置にて、露出させたコンタクト層17の上に、1.0 Torrオータ以下の高真空中に排気した後白金(Pt)から成る金属層81を500 Å成膜した。

(4) 次に、試料を蒸着装置から取り出し、リフトオフ法によりフォトリソ resist 19上に堆積したPtを除去し、コンタクト層17に対する透光性の電極18Aを形成する。

(5) 次に、透光性の電極18A上の一部にボンディング用の電極パッド20を形成するために、フォトリソ resistを均様に塗布して、その電極パッドの形成部分のフォトリソ resistに窓を開ける。次に、白金(Pt)もしくはコバルト(Co)もしくはニッケル(Ni)と金(Au)、アルミニウム(Al)、又は、それらの合金を膜厚1.5  $\mu m$ 程度に、蒸着により成膜させ、(4)の工程と同様に、リフトオフ法により、フォトリソ resist上に蒸着により堆積したCoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金から成る膜を除去して、電極パッド20を形成する。

(7) その後、試料雰囲気真空ポンプで排気し、 $O_2$ ガスを供給して圧力100 Paとし、その状態で雰囲気温度を約500℃にして、3分程度、加熱し、コンタクト層17、クラッド層16を低抵抗化すると共にコンタクト層17と電極18Aとの合金化処理と電極18Bとn層13との合金化処理を行った。

【0024】この加熱処理は500～600℃の範囲が最も望ましい。その温度範囲であれば、p型層は、抵抗値の十分低い飽和域にあり、且つ、上記の電極18A、18Bにおける合金化が最も良質に行われ、接合強度が極めて強くなり、表面が極めて平滑となる。又、透光性の電極18Aの酸化が防止され、発光パターンのむらがなく、発光パターンに関する経年変化をなくすることができる。尚、加熱処理は、400℃未満で熱処理されるとp型層の抵抗が低くならず、かつ電極はオーミック特性を示さず、700℃より高い温度で熱処理されるとp型層は十分低い抵抗値を示しているが、電極の接触抵抗が増加し、表面モフォロジーが悪化してしまい、後工程であるワイヤーボンディング不良の原因にもなる。このため、400℃～700℃の範囲内で熱処理するのが望ましい。

【0025】Nガスに対して1%の $O_2$ ガスを含ませ、その $O_2$ ガスの分圧を100 Paとした雰囲気中での熱処理を行ったが同様な効果が得られた。純粋な酸素ガスの他、 $O$ にN、He、Ne、Ar、Krのうちの1種以上を加えたガスが利用可能である。 $O$ の割合は、極微量で良く、例えば、10<sup>-3</sup>%程度以下あれば良い。特に、0.01～10.0%の範囲で接合性が極めて強く、表面の平滑な電極が得られている。

【0026】このようにして形成された発光素子100に対して20mAの電流を流したとき、3.5Vの駆動電圧が得られ、接触抵抗が十分に小さいことが確認された。又、

透光性電極18Aはコンタクト層17上の全面に均一に形成され、接合強度が強く非常に平滑な表面が得られた。このため、製品の歩留りを向上させることができる共に発光パターンを一樣且つ均質にすることができた。又、接触抵抗は十分に低く、良好なオーミック特性が得られた。

【0027】尚、上記のコンタクト層17、クラッド層16に添加されているp型不純物のマグネシウム(Mg)は、これに代えて、ベリリウム(Be)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)などの2族元素を用いてもよい。又、発光素子100の発光層15はMQW構造としたが、SQWやGa<sub>0.80</sub>In<sub>0.20</sub>N等から成る単層、その他、任意の混品の4元、3元系のAlInGa<sub>0.5</sub>Nとしても良い。

【0028】上記実施例は透光性電極を有する発光ダイオードについて説明したが、本発明はレーザダイオード(LED)、受光素子、その他の窒化ガリウム系化合物半導体素子の展開が予想される高温デバイスやパワーデバ

イス等の電子デバイスにも適用できる。

【図面の簡単な説明】

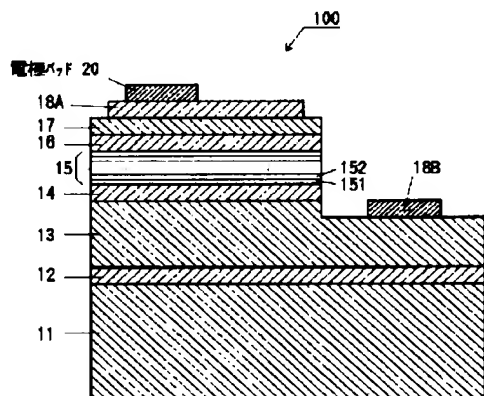
【図1】本発明の製造方法に係る発光素子の構成を示した断面図。

【図2】発光素子の電極形成方法を示した断面図。

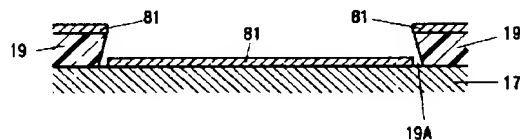
【符号の説明】

- 11…サファイア基板
- 12…バッファ層
- 13…n<sup>+</sup>層
- 14…クラッド層
- 15…発光層
- 16…クラッド層
- 17…コンタクト層
- 18A、18B…電極
- 19A…窓部
- 81…金属層
- 100…発光素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小出 康夫  
京都府京都市伏見区深草西伊達町官有地深  
草合同宿舍423号室